

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-161221

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl.

C09C 3/12
C08K 9/06
C08L101/00
C09C 1/24
C09D 7/12
C09D201/00

(21)Application number : 2001-177816

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 12.06.2001

(72)Inventor : HAYASHI KAZUYUKI
OSUGI MINEKO
MORI HIROKO

(30)Priority

Priority number : 2000280265 Priority date : 14.09.2000 Priority country : JP

(54) FINE GREEN-BASED COLOR PIGMENT, COATING AND RESIN COMPOSITION BOTH USING THE FINE GREEN-BASED COLOR PIGMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fine green-based color pigment which does not contain a harmful element, has improved chemical resistance such as acid resistance, alkali resistance, etc., and improved heat resistance, and to provide a coating and a resin composition having excellent transparency by using the fine green-based color pigment.

SOLUTION: This fine green-based color pigment comprises fine particle powder of green color complex hydrated iron oxide having $\geq 0.005 \mu\text{m}$ and $< 0.1 \mu\text{m}$ average size in major axis in which the surface of the particle is coated with an organosilane compound or a polysiloxane formed from an alkoxy silane and an organic blue pigment is attached to the coating. The amount of the organic blue pigment attached is 5-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the hydrorated iron oxide fine particle power.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161221

(P2002-161221A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 C 3/12		C 0 9 C 3/12	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	4 J 0 3 7
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 3 8
C 0 9 C 1/24		C 0 9 C 1/24	
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-177816(P2001-177816)	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
(22) 出願日	平成13年6月12日 (2001. 6. 12)	(72) 発明者	林 一之 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株 式会社大竹創造センター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-280265(P2000-280265)	(72) 発明者	大杉 峰子 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株 式会社大竹創造センター内
(32) 優先日	平成12年9月14日 (2000. 9. 14)	(72) 発明者	森井 弘子 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株 式会社大竹創造センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細な緑色系顔料並びに該微細な緑色系顔料を用いた塗料及び樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、有害な元素を含有することなく、耐酸性及び耐アルカリ性等の耐薬品性が向上し、しかも、耐熱性が向上した微細な緑色系顔料であって、該微細な緑色系顔料を用いることによって、優れた透明性を有する塗料及び樹脂組成物を得ることができる微細な緑色系顔料を提供する。

【解決手段】 微細な緑色系顔料とは、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆に有機青色顔料が付着している平均長軸径0.005 μ m以上で0.1 μ m未満の微細な緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末からなり、前記有機青色顔料の付着量が前記含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して5～30重量部である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆に有機青色顔料が付着している平均長軸径 0.005 μm 以上で 0.1 μm 未満の微細な緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末からなり、前記有機青色顔料の付着量が前記含水酸化鉄微粒子粉末 100 重量部に対して 5～30 重量部であることを特徴とする微細な緑色系顔料。

【請求項 2】 請求項 1 記載の含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面が、あらかじめアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする微細な緑色系顔料。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の微細な緑色系顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料。

【請求項 4】 請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の微細な緑色系顔料を用いて着色したことを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、有害な元素を含有することなく、耐酸性及び耐アルカリ性等の耐薬品性が向上し、しかも、耐熱性が向上した微細な緑色系顔料であって、該微細な緑色系顔料を用いることによって、優れた透明性を有する塗料及び樹脂組成物を得ることができる微細な緑色系顔料を提供する。

【0002】

【従来の技術】 現在、緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム及びジソグリン等の無機顔料や、フタロシアニングリーン等の有機顔料が知られており、樹脂、塗料、印刷インキ等の着色顔料として広く使用されている。

【0003】 クロムグリーン、酸化クロム及びジソグリン等の無機顔料は、一般に、耐光性は優れているが、着色力が小さく、酸やアルカリ等の耐薬品性が劣っているものもあり、また、高価であることが知られている。

【0004】 また、クロムグリーン、酸化クロム及びジソグリンはその構成元素として鉛やクロムを含有しているため毒性を有しているので、衛生面、安全性面及び環境汚染防止の観点から代替緑色顔料が強く要求されている。

【0005】 一方、フタロシアニングリーン等の有機緑色顔料は、着色力が大きく、色相が鮮明であるが、屋外曝露などでブロンズが浮くなど耐候性に問題があることが知られている。

【0006】 また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポ

リオレフィン、スチレン重合体、ポリアミド、ABS等の熱可塑性樹脂を用いた樹脂組成物は、通常 200℃以上の高温で成形加工されるため、着色剤として添加される前記緑色顔料には耐熱性が要求される。

【0007】 そこで、耐薬品性及び着色力に優れるとともに、耐熱性に優れた無害な緑色顔料が強く要求されている。

【0008】 前記緑色顔料の中でも、粒子径が 0.1 μm 未満の粒子からなるものは、塗膜にした時に可視光領域の光に対して透明な塗膜を得ることができるため、透明性を呈することが知られている。

【0009】 この粒子径が 0.1 μm 未満の微細な緑色顔料は、微粒子であるため比表面積が大きいことから、一般に耐熱性は低下する傾向にあり、この点からも顔料自体の耐熱性向上が強く要求されている。

【0010】 また、微粒子であるため粉体の表面エネルギーが高く、凝集を起こしやすいため、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散性が劣っており、粒子が凝集して粗大な粒子となると塗膜や樹脂組成物にした時に十分な透明性を呈することが困難となる。

【0011】 そこで、微細な緑色顔料のビヒクル中や樹脂組成物中での分散性を改良することが強く要求されている。

【0012】 従来、顔料としての諸特性改善のために無機顔料と有機顔料とを組み合わせる技術が試みられており、例えば、黄鉛とフタロシアニンブルーを共沈させる方法や無機顔料の粒子表面に有機顔料を付着させる方法（特開平 4-132770 号公報、特開平 10-88032 号公報等）等が提案されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 有害な元素を含有することなく、耐薬品性に優れると共に耐熱性が向上した微細な緑色系顔料は、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0014】 即ち、前出の黄鉛とフタロシアニンブルーを共沈させる方法では、黄鉛を用いているために毒性を有していると共に、共沈で製造されているために、得られた顔料を塗料化した場合には、貯蔵安定性が十分とは言い難く、塗膜とした場合には、色浮きが生じる場合があるため好ましくない。

【0015】 また、前出特開平 4-132770 号公報に記載の方法は、無機顔料の存在下で有機顔料を析出させる方法であり有機顔料の付着強度が十分とは言い難いものである。また前出特開平 10-88032 号公報に記載の方法は、無機顔料と有機顔料とを機械的に混合摩砕する方法であり、有機顔料の付着強度が十分とは言い難いものである。

【0016】 そこで、本発明は、無害であって、耐酸性及び耐アルカリ性等の耐薬品性に優れると共に、耐熱性が向上した微細な緑色系顔料を提供することを技術的課

題とする。

【0017】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0018】即ち、本発明は、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆に有機青色顔料が付着している平均長軸径 0.005 μm 以上で 0.1 μm 未満の微細な緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末からなり、前記有機青色顔料の付着量が前記含水酸化鉄微粒子粉末 100 重量部に対して 5~30 重量部であることを特徴とする微細な緑色系顔料である（本発明 1）。

【0019】また、本発明は、本発明 1 の含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面が、あらかじめアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする微細な緑色系顔料である（本発明 2）。

【0020】また、本発明は、本発明 1 又は本発明 2 の微細な緑色系顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料である。

【0021】また、本発明は、本発明 1 又は本発明 2 の微細な緑色系顔料を用いて着色したことを特徴とする樹脂組成物である。

【0022】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0023】先ず、本発明に係る微細な緑色系顔料について述べる。

【0024】本発明に係る微細な緑色系顔料は、芯粒子粉末である含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面に、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されていると共に、該被覆に有機青色顔料が付着している平均長軸径 0.005 μm 以上で 0.1 μm 未満の微細な緑色複合含水酸化鉄微粒子からなる。

【0025】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末の粒子の形状は、針状又は直方体状である。ここで「針状」とは、文字通りの針状はもちろん、紡錘状及び米粒状を含む意味である。

【0026】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末とは、ゲータイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) 粒子粉末及びレピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$) 粒子粉末である。得られる緑色系顔料の耐熱性を考慮すると、含水酸化鉄微粒子に耐熱処理を施した含水酸化鉄微粒子粉末が好ましく、具体的には、含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウム化合物を処理した含水酸化鉄微粒子粉末、含水酸化鉄微粒子内部にアルミニウムを含有している含水酸化鉄微粒子粉末、含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物層を有する含水酸化鉄微粒子粉末及びこ

れらの耐熱処理を複合化した含水酸化鉄微粒子粉末が好ましい。

【0027】含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウム化合物を処理した含水酸化鉄微粒子粉末のアルミニウム含有量は、該含水酸化鉄微粒子粉末に対して Al 換算で 0.1~20.0 重量%であり、含水酸化鉄微粒子内部にアルミニウムを含有している含水酸化鉄微粒子粉末のアルミニウム含有量は、該含水酸化鉄微粒子粉末に対して Al 換算で 0.05~50 重量%である。また、含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物層を有する含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面に被着されている複合含水酸化物層中のアルミニウム含有量は、含水酸化鉄微粒子粉末に対して Al 換算で 0.1~10 重量%であり、鉄含有量は、含水酸化鉄微粒子粉末に対して Fe 換算で 0.1~30 重量%である。

【0028】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末の平均長軸径は、0.005 μm 以上で 0.1 μm 未満である。

【0029】平均長軸径が 0.005 μm 未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理が困難となる。平均長軸径が 0.1 μm 以上の場合には、得られる微細な緑色系顔料もまた粒子が粗大となって隠蔽力が上がるため、好ましくない。

【0030】含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理並びに得られる微細な緑色系顔料の隠蔽力を考慮すれば、平均長軸径は 0.008~0.096 μm が好ましく、より好ましくは 0.01~0.092 μm である。

【0031】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末は、平均短軸径が 0.0025 μm 以上で 0.05 μm 未満が好ましく、より好ましくは 0.004~0.048 μm であって、更に好ましくは 0.005~0.046 μm である。また、軸比（平均長軸径と平均短軸径の比）（以下、「軸比」という。）は 20 以下が好ましく、より好ましくは 15 以下、更に好ましくは 10 以下であり、下限値は 2 である。また、BET 比表面積値は 50~300 m^2/g が好ましく、より好ましくは 70~280 m^2/g 、更に好ましくは、80~250 m^2/g である。長軸径の幾何標準偏差値は 1.8 以下が好ましく、より好ましくは 1.7 以下であり、下限値は 1.01 である。

【0032】平均短軸径が 0.0025 μm 未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理が困難となる。平均短軸径が

0.05 μm 以上のものは、工業的に得ることが困難である。

【0033】BET比表面積値が50 m^2/g 未満の場合には、含水酸化鉄粒子粉末が粗大であり、得られる微細な緑色系顔料もまた粗大粒子となって隠蔽力が上がるため、好ましくない。BET比表面積値が300 m^2/g を超える場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0034】長軸径の幾何標準偏差値が1.80を超える場合には、存在する粗大粒子によって均一な分散が阻害されるため、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理が困難となる。幾何標準偏差値の下限值は1.01であり、1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0035】軸比が20を超える場合には、粒子相互間の絡み合いが多くなり、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機青色顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0036】本発明における含水酸化鉄粒子粉末の色相は、 L^* 値が40～80、 a^* 値が-57.7 $\leq a^*$ 値 $\leq +57.7$ (a^* 値 $\neq 0$)、 b^* 値が0 < b^* 値 $\leq +100$ 及び h 値が0 < h 値 < 120° の範囲のものである。 L^* 値、 a^* 値、 b^* 値及び h 値が上記範囲外の場合には、本発明の目的とする緑色系顔料を得ることが困難となる。

【0037】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末の隠蔽力は、600 cm^2/g 未満が好ましく、より好まし

くは500 cm^2/g 以下である。隠蔽力が600 cm^2/g 以上の場合には、隠蔽力が高すぎるため、これを芯粒子として用いて得られた微細な緑色系顔料もまた隠蔽力が高くなり好ましくない。

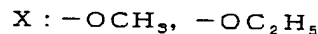
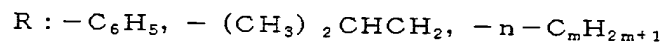
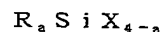
【0038】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末の耐薬品性は、後述する評価方法で、耐酸性は ΔE^* 値が3.0以下が好ましく、より好ましくは2.5以下であり、耐アルカリ性は ΔE^* 値が3.0以下が好ましく、より好ましくは2.5以下である。耐酸性及び耐アルカリ性の ΔE^* 値が3.0を超える場合には、本発明の目的とする耐薬品性に優れた微細な緑色系顔料を得ることが困難となる。

【0039】本発明における含水酸化鉄微粒子粉末は、180℃以上の耐熱性を有していることが好ましく、より好ましくは185℃以上である。得られる微細な緑色系顔料の耐熱性を考慮すれば、含水酸化鉄微粒子に耐熱処理を施した含水酸化鉄微粒子粉末が好ましく、含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウム化合物を処理した含水酸化鉄微粒子粉末の場合には、その耐熱温度は240℃程度であり、含水酸化鉄微粒子内部にアルミニウムを含有している含水酸化鉄微粒子粉末の場合には245℃程度であり、含水酸化鉄微粒子表面にアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物層を有する含水酸化鉄微粒子粉末の場合には250℃程度である。

【0040】本発明におけるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物（以下、「オルガノシラン化合物」という。）は、化1で表わされるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物である。

【0041】

【化1】



$m : 1 \sim 18$ の整数

$a : 0 \sim 3$ の整数

【0042】アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0043】有機青色顔料の付着効果及び脱離率を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物が好ましく、メチルトリエト

キシシラン、メチルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物がより好ましい。

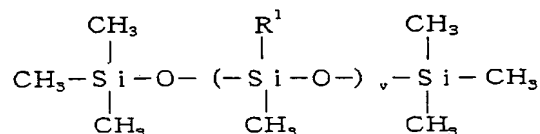
【0044】本発明におけるポリシロキサンは、化2で表わされるポリシロキサン、化3で表わされる変成ポリシロキサン、化4で表わされる末端変成ポリシロキサン又はこれらの混合物を用いることができる。

【0045】

【化2】

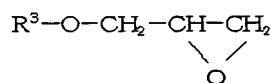
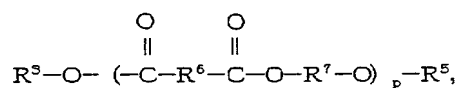
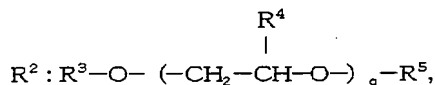
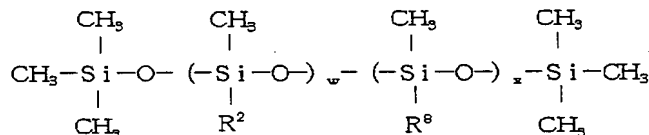
7

8



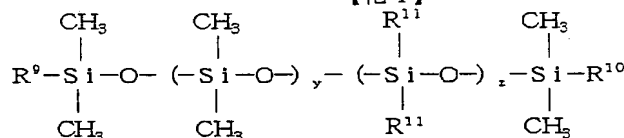
【0046】

【化3】

 $\text{R}^1: -\text{H}, -\text{CH}_3 \quad v: 15 \sim 450$

 $\text{R}^3, \text{R}^6, \text{R}^7: -(\text{CH}_2)_1-$
 $(\text{R}^3, \text{R}^6 \text{ 及び } \text{R}^7 \text{ は同じであっても異なってもよい})$
 $\text{R}^4, \text{R}^8: -(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$
 $\text{R}^5: -\text{OH}, -\text{COOH}, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}=\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$
 $l: 1 \sim 15$
 $m, n: 0 \sim 15$
 $w: 1 \sim 50$
 $x: 1 \sim 300$

【0047】

【化4】


 $\text{R}^9, \text{R}^{10}: -\text{OH}, \text{R}^{12}\text{OH}, \text{R}^{13}\text{COOH}$
 $(\text{R}^9 \text{ 及び } \text{R}^{10} \text{ は同じであっても異なってもよい})$
 $\text{R}^{11}: -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R}^{12}, \text{R}^{13}: -(\text{CH}_2)_p-$
 $l: 1 \sim 15$
 $y: 1 \sim 200$
 $z: 0 \sim 100$

【0048】有機青色顔料の付着効果及び脱離率を考慮すると、メチルヒドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び

末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0049】オルガノシラン化合物又はポリシロキサン

の被覆量は、オルガノシラン化合物被覆含水酸化鉄微粒子粉末、又は、ポリシロキサン被覆含水酸化鉄微粒子粉末に対して、Si換算で0.02~5.0重量%であることが好ましく、より好ましくは0.03~4.0重量%であり、更により好ましくは0.05~3.0重量%である。

【0050】0.02重量%未満の場合には、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して5重量部以上の有機青色顔料を付着させることが困難である。

【0051】5.0重量%を超える場合には、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して有機青色顔料を5~30重量部付着させることができるため、必要以上に被覆する意味がない。

【0052】本発明における有機青色顔料は、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー（銅フタロシアニン）、ファストスカイブルー（スルホン化銅フタロシアニン）等のフタロシアニン系顔料及びアルカリブルーであり、得られる微細な緑色系顔料の色相を考慮した場合、フタロシアニンブルーを用いることが好ましい。

【0053】殊に、耐光性を考慮した場合、低塩素化銅フタロシアニン及びNC型（non-crystallization）の銅フタロシアニン又はNC型低塩素化銅フタロシアニンが好ましい。

【0054】有機青色顔料の付着量は、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して5~30重量部である。

【0055】5重量部未満の場合及び30重量部を超える場合には、本発明の目的とする微細な緑色系顔料を得ることが困難となる。より好ましくは7.5~25重量部である。

【0056】本発明に係る微細な緑色系顔料の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子である含水酸化鉄微粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有している。

【0057】即ち、本発明に係る微細な緑色系顔料は、平均長軸径が0.005 μ m以上で0.1 μ m未満、好ましくは0.008~0.096 μ m、より好ましくは0.01~0.092 μ mである。

【0058】微細な緑色系顔料の平均長軸径が0.1 μ m以上の場合には、粒子サイズが大きいため、隠蔽力が高くなり、該微細な緑色系顔料を用いて得られた塗膜や樹脂組成物は、十分な透明性を有さない。平均長軸径が0.005 μ m未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難となる。

【0059】本発明に係る微細な緑色系顔料の形状は、針状又は直方体状である。

【0060】本発明に係る微細な緑色系顔料の軸比は20以下が好ましく、より好ましくは2~15、更により好ましくは2~10である。軸比が20を超える場合に

は、粒子の絡み合いが多くなり、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が悪くなったり粘度が増加する場合がある。

【0061】本発明に係る微細な緑色系顔料の平均短軸径は、0.0025 μ m以上で0.05 μ m未満が好ましく、より好ましくは0.004~0.048 μ mであって、更に好ましくは0.005~0.046 μ mである。0.0025 μ m未満の場合には、粒子の微細化により凝集をおこしやすいため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難となる。平均短軸径が0.05 μ m以上のものは、工業的に得ることが困難である。

【0062】本発明に係る微細な緑色系顔料の粒子径の幾何標準偏差値は、1.8以下であることが好ましい。1.8を超える場合には、存在する粗大粒子によってビヒクル中や樹脂組成物中への均一な分散が困難となる。ビヒクル中や樹脂組成物中への均一な分散を考慮すれば、好ましくは1.7以下である。工業的な生産性を考慮すれば、微細な緑色系顔料の粒子径の幾何標準偏差値の下限値は1.01であり、1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0063】本発明に係る微細な緑色系顔料のBET比表面積値は50~300 m^2/g が好ましく、より好ましくは70~280 m^2/g 、更により好ましくは80~250 m^2/g である。BET比表面積値が50 m^2/g 未満の場合には、緑色系顔料が粗大であるため、隠蔽力が高くなり、該微細な緑色系顔料を用いて得られた塗膜や樹脂組成物は、十分な透明性を有さない。BET比表面積値が300 m^2/g を超える場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が低下する。

【0064】本発明に係る微細な緑色系顔料の有機青色顔料の脱離率は15%以下が好ましく、より好ましくは12%以下である。有機青色顔料の脱離率が15%を超える場合には、脱離した有機青色顔料によりビヒクル中や樹脂組成物中での均一な分散が阻害されることがあると共に、脱離した部分の含水酸化鉄微粒子粉末の色相が粒子表面に現れるため、均一な色相を得ることが困難となる。

【0065】本発明に係る緑色系顔料の色相は、L*値が25~80、a*値が $-100 \leq a^* \text{ 値} < 0$ 、b*値が $-100 \leq b^* \text{ 値} \leq +100$ 及びh値が $120^\circ \leq h \text{ 値} \leq 240^\circ$ の範囲のものである。

【0066】本発明に係る微細な緑色系顔料の耐熱性は、芯粒子粉末である含水酸化鉄微粒子粉末の耐熱温度に対して+10~+40℃程度向上し、好ましくは210℃以上、より好ましくは215℃以上である。

【0067】本発明に係る微細な緑色系顔料の着色力、後述する評価方法で115%以上が好ましく、より好ましくは120%以上である。

【0068】本発明に係る微細な緑色系顔料の隠蔽力

は、 $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 未満が好ましく、より好ましくは $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。隠蔽力が $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上の場合には、隠蔽力が高すぎるため、該微細な緑色系顔料を用いて得られた塗膜や樹脂組成物は十分な透明性を有さない。

【0069】本発明に係る微細な緑色系顔料の耐薬品性は、後述する評価方法で、耐酸性は ΔE^* 値が1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下であり、耐アルカリ性は ΔE^* 値が1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下である。

【0070】本発明に係る微細な緑色系顔料は、必要により、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよく、中間被覆物で被覆しない場合に比べ、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面からの有機青色顔料の脱離をより低減することができると共に、若干、耐熱性が向上する。

【0071】中間被覆物による被覆量は、中間被覆物が被覆された含水酸化鉄微粒子粉末に対してAl換算、SiO₂換算又はAl換算量とSiO₂換算量との総和で0.01~20重量%が好ましい。

【0072】0.01重量%未満である場合には、有機青色顔料の脱離率の低減効果が得られない。0.01~20重量%の被覆量により、有機青色顔料の脱離率低減効果が十分に得られるので、20重量%を超えて必要以上に被覆する意味がない。

【0073】中間被覆物で被覆されている本発明に係る微細な緑色系顔料は、中間被覆物で被覆されていない本発明に係る微細な緑色系顔料の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、色相、着色力、隠蔽力及び耐薬品性を有している。また、緑色系顔料の脱離率は中間被覆物を被覆することによって向上し、脱離率は12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下である。また、耐熱性は、耐熱処理を施していない芯粒子粉末を用いた微細な緑色系顔料に対して+5~+30℃程度向上する。

【0074】次に、本発明に係る微細な緑色系顔料を配合した塗料について述べる。

【0075】本発明に係る微細な緑色系顔料を配合した塗料は、貯蔵安定性が ΔE^* 値で1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下である。塗膜にした場合には、光沢度は75~110%、好ましくは80~110%であり、塗膜の耐熱温度は220℃以上、好ましくは225℃以上であり、耐薬品性のうち耐酸性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、耐アルカリ性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、色相は L^* 値が25~85、 a^* 値が $-100 \leq a^* < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \leq 240^\circ$

40°であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0076】本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された微細な緑色系顔料を配合した塗料は、貯蔵安定性が ΔE^* 値で1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下である。塗膜にした場合、光沢度は80~115%、好ましくは85~115%であり、塗膜の耐熱温度は230℃以上、好ましくは235℃以上であって、耐薬品性のうち耐酸性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、耐アルカリ性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、色相は L^* 値が25~85、 a^* 値が $-100 \leq a^* < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \leq 240^\circ$ であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0077】本発明に係る微細な緑色系顔料を配合した水系塗料は、貯蔵安定性が ΔE^* 値で1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下である。塗膜にした場合には、光沢度は70~110%、好ましくは75~110%であり、塗膜の耐熱温度は220℃以上、好ましくは225℃以上であり、耐薬品性のうち耐酸性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、耐アルカリ性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、色相は L^* 値が25~85、 a^* 値が $-100 \leq a^* < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \leq 240^\circ$ であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0078】本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された微細な緑色系顔料を配合した水系塗料は、貯蔵安定性が ΔE で1.5以下が好ましく、より好ましくは1.3以下である。塗膜にした場合、光沢度は75~115%、好ましくは80~115%であり、塗膜の耐熱温度は230℃以上、好ましくは235℃以上であって、耐薬品性のうち耐酸性は ΔG 値では12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、耐アルカリ性は ΔG 値で12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、色相は L^* 値が25~85、 a^* 値が $-100 \leq a^* < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \leq 240^\circ$ であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0079】本発明に係る塗料中における微細な緑色系顔料の配合割合は、塗料構成基材100重量部に対して0.5~100重量部の範囲で使うことができ、塗料のハンドリングを考慮すれば、好ましくは1.0~80重量部、更に好ましくは1.0~50重量部である。

【0080】塗料構成基材としては、微細な緑色系顔料、樹脂、溶剤とともに必要により消泡剤、体質顔料、

乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、助剤等が配合される。

【0081】樹脂としては、溶剤系塗料用として通常使用されるアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂等を用いることができる。水系塗料用としては、通常使用される水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタンエマルジョン樹脂等を用いることができる。

【0082】溶剤としては、溶剤系塗料用として通常使用されるトルエン、キシレン、シンナー、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルイソブチルケトン、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルアルコール、脂肪族炭化水素等及びこれらの混合物を用いることができる。

【0083】水系塗料用溶剤としては、水と水系塗料で通常使用されるブチルセロソルブ、ブチルアルコール等とを混合して使用することができる。

【0084】消泡剤としては、ノプロコ 8034（商品名）、SNデフォーマー 477（商品名）、SNデフォーマー 5013（商品名）、SNデフォーマー 247（商品名）、SNデフォーマー 382（商品名）（以上、いずれもサンノプロ株式会社製）、アンチホーム 08（商品名）、エマルゲン 903（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）等の市販品を使用することができる。

【0085】次に、本発明に係る微細な緑色系顔料を用いて着色した樹脂組成物について述べる。

【0086】本発明に係る微細な緑色系顔料を用いて着色した樹脂組成物は、目視観察による分散状態は、後述評価法による 4 又は 5、好ましくは 5 であり、樹脂組成物の耐熱温度は 210℃ 以上、好ましくは 215℃ 以上であって、色相は L^* 値が 25～85、 a^* 値が $-100 \leq a^* \text{ 値} < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \text{ 値} \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \text{ 値} \leq 240^\circ$ であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05 \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0087】本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された微細な緑色系顔料を用いて着色した樹脂組成物は、目視観察による分散状態は、後述評価法による 4 又は 5、好ましくは 5 であり、樹脂組成物の耐熱温度は 215℃ 以上、好ましくは 220℃ 以上であって、色相は L^* 値が 25～85、 a^* 値が $-100 \leq a^* \text{ 値} < 0$ 、 b^* 値が $-100 \leq b^* \text{ 値} \leq +100$ 及び h 値が $120^\circ \leq h \text{ 値} \leq 240^\circ$ であり、塗膜の透明性は線吸収係数が $0.05 \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0088】本発明に係る樹脂組成物中における微細な緑色系顔料の配合割合は、樹脂 100 重量部に対して 0.01～50 重量部の範囲で使用することができ、樹

脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは 0.05～45 重量部、更に好ましくは 0.1～40 重量部である。

【0089】本発明に係る樹脂組成物における構成基材としては、微細な緑色系顔料と周知の熱可塑性樹脂と共に、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤が配合される。

【0090】樹脂としては、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、スチレン重合体、ポリアミド等）等を用いることができる。

【0091】添加剤の量は、微細な緑色系顔料と樹脂との総和に対して 50 重量% 以下であればよい。添加剤の含有量が 50 重量% を超える場合には、成形性が低下する。

【0092】本発明に係る樹脂組成物は、樹脂原料と微細な緑色系顔料をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、微細な緑色系顔料の凝集体を破壊し、樹脂組成物中に微細な緑色系顔料を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。

【0093】次に本発明に係る微細な緑色系顔料の製造法について述べる。

【0094】本発明に係る微細な緑色系顔料は、含水酸化鉄微粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンを混合し、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面をアルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆し、次いで、アルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆された含水酸化鉄微粒子粉末と有機青色顔料を混合することによって得ることができる。

【0095】含水酸化鉄微粒子粉末のアルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆は、含水酸化鉄微粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとを機械的に混合攪拌したり、含水酸化鉄微粒子粉末にアルコキシシラン又はポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したアルコキシシラン又はポリシロキサンは、ほぼ全量が含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0096】なお、被覆されたアルコキシシランは、その 1 部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においてもその後の有機青色顔料の付着に影響することはない。

【0097】含水酸化鉄微粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合攪拌や前記有機青色顔料と粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されている含水酸化鉄微粒子粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好まし

く、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0098】上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ロール型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0099】混合攪拌時における条件は、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は19.6~1960N/cm (2~200Kg/cm)、好ましくは98~1470N/cm (10~150Kg/cm)、より好ましくは147~980N/cm (15~100Kg/cm)、処理時間は5~120分、好ましくは10~90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2~2000rpm、好ましくは5~1000rpm、より好ましくは10~800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0100】アルコキシシラン又はポリシロキサンの添加量は、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して0.15~45重量部が好ましい。0.15重量部未満の場合には、目的とする微細な緑色系顔料を得られるだけの有機青色顔料を付着させることが困難である。0.15~45重量部の添加量により、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して有機青色顔料を5~30重量部付着させることができるので、45重量部を超えて必要以上に添加する意味がない。

【0101】次いで、アルコキシシラン又はポリシロキサンを被覆した含水酸化鉄微粒子粉末に有機青色顔料を添加し、混合攪拌して、アルコキシシラン被覆又はポリシロキサン被覆に有機青色顔料を付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0102】有機青色顔料は、少量ずつを時間をかけながら、殊に5~60分間程度をかけて添加するのが好ましい。

【0103】混合攪拌時における条件は、有機青色顔料が均一に付着するように、線荷重は19.6~1960N/cm (2~200Kg/cm)、好ましくは98~1470N/cm (10~150Kg/cm)、より好ましくは147~980N/cm (15~100Kg/cm)

cm)、処理時間は5~120分、好ましくは10~90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2~2000rpm、好ましくは5~1000rpm、より好ましくは10~800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0104】有機青色顔料の添加量は、含水酸化鉄微粒子粉末100重量部に対して5~30重量部である。有機青色顔料の添加量が上記範囲外の場合には、目的とする微細な緑色系顔料が得られない。

【0105】乾燥乃至加熱工程における加熱温度は、通常40~150℃が好ましく、より好ましくは60~120℃である。処理時間は10分~12時間が好ましく、30分~3時間がより好ましい。

【0106】得られた微細な緑色系顔料の被覆に用いられたアルコキシシランは、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物となって被覆されている。

【0107】含水酸化鉄微粒子粉末は、必要により、アルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合攪拌に先立って、あらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよい。

【0108】中間被覆物による被覆は、含水酸化鉄微粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後にpH値を調整することにより、前記含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面を、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0109】アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0110】ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0111】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0112】粒子の平均長軸径、平均短軸径は、いずれも電子顕微鏡写真(×30000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子350個の長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0113】軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比で示した。

【0114】粒子の長軸径の粒度分布は、下記の方法により求めた値で示した。

【0115】即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から、統計学的手法に従って、対数正規確率紙上に、横軸に長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値＝積算フルイ下84.13%における長軸径／積算フルイ下50%における長軸径（幾何平均径）に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0116】比表面積値は、BET法により測定した値で示した。

【0117】含水酸化鉄微粒子粉末及び含水酸化鉄微粒子粉末の粒子内部や粒子表面に存在しているAl量、Si量、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面に被着されているアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物中に含有されているAl量及びオルガノシラン化合物又はポリシロキサンに含有されているSi量のそれぞれは、「蛍光X線分析装置3063M型」（理学電機工業株式会社製）を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

【0118】尚、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面を被覆しているケイ素の氧化物、ケイ素の水酸化物及びオルガノシラン化合物に含有されるSi又はポリシロキサンに含有されるSiの各Si量は、処理工程後の各段階でSi量を測定し、その測定値から処理工程前の段階で測定したSi量を差し引いた値で示した。

【0119】含水酸化鉄微粒子の粒子表面に被着させたアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物層中のFe量は、下記の方法により、濾液中のAl量及びFe量から求めたFeに対するAl量の重量比と前記蛍光X線分析より求めた複合含水酸化物層中のAl重量%とから、数1に従って算出した値で示した。

【0120】即ち、含水酸化鉄微粒子粉末0.25gを100mlの三角フラスコに秤取り、イオン交換水33.3mlを加え、60℃に加温したウォータバス中で、マグネチックスターラーを用いて20分間攪拌し、分散懸濁液とした。次いで、12Nの塩酸を16.7ml加え、更に20分間攪拌して、含水酸化鉄微粒子の粒子表面に被着されているアルミニウムと鉄からなる複合含水酸化物の最外表面から粒子の内部方向に向けて、含水酸化鉄微粒子の表面までの距離の中央部位までの組成が実質的に均一である部分を酸溶解した（数多くの実験結果に基づいて確認している）。この酸溶解懸濁液を0.1μmのメンブランフィルターを用いて吸引濾過を行い、得られた濾液中のAl量（ppm）及びFe量

（ppm）のそれぞれを誘導プラズマ発光分光分析装置SPS4000（セイコー電子工業株式会社製）を用いて測定した。

【0121】

【数1】

$Fe \text{ 重量\%} = Al \text{ 重量\%} / Fe \text{ に対する } Al \text{ の重量比}$

【0122】緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末に付着している有機青色顔料の付着量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0123】緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末に付着している有機青色顔料の脱離率（%）は、下記の方法により求めた値で示した。有機青色顔料の脱離率が0%に近いほど、緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面からの有機青色顔料の脱離量が少ないことを示す。

【0124】緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末3gとエタノール40mlを50mlの沈降管に入れ、20分間超音波分散を行った後、120分静置し、沈降速度によって緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末と脱離した有機青色顔料とを分離した。次いで、この緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末に再度エタノール40mlを加え、更に20分間超音波分散を行った後120分静置し、緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末と脱離した有機青色顔料を分離した。この緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末を80℃で1時間乾燥させ、有機青色顔料の量を測定し、下記数2に従って求めた値を有機青色顔料の脱離率（%）とした。

【0125】

【数2】有機青色顔料の脱離率（%）＝ $\{(W_a - W_e) / W_a\} \times 100$

Wa：緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の有機青色顔料付着量

We：脱離テスト後の緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の有機青色顔料付着量

【0126】含水酸化鉄微粒子粉末、有機青色顔料及び緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の色相は、試料0.5gとヒマシ油0.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm（6mil）のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約30μm）を作製し、該塗布片について、多光源分光測色計（MSC-IS-2D、スガ試験機株式会社製）Multi-spectro-colour-Meterを用いてL*値、a*値及びb*値を測定した。

【0127】なお、h値は上記測定で得られたa*値及びb*値を用い、下記数3に従って求めることができる。

【0128】

【数3】

$$h = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

$$h = 180 + \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

$$h = 360 + \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

【0129】含水酸化鉄微粒子粉末、有機青色顔料及び緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の耐熱性は、熱分析装置SSC5000（セイコー電子工業株式会社製）を用いて被測定粒子粉末の示差走査熱量測定（DSC）を行い、得られた該DSCチャート上に示されるピークを形成する2つの変曲点のうち、最初の変曲点を構成する2つの曲線のそれぞれについて接線を引き、両接線の交点

10 に対応する温度を読み取って、その温度で示した。
【0130】緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の着色力は、下記に示す方法に従って作製した原色エナメルと展色エナメルのそれぞれを、キャストコート紙上に150 μm （6mil）のアプリケーターを用いて塗布して塗布片を作製し、該塗布片について、多光源分光測色計（MSC-IS-2D、スガ試験機株式会社製）Multi-spectro-colour-Meterを用いてL*値を測色し、その差を ΔL^* 値で示し、標準試料として用いたクロムグリーンの ΔL_s^* 値とを用いて

20 下記数4に従って算出した値を着色力（%）として示した。
【0131】
【数4】着色力（%）= $100 + \{ (\Delta L_s^* - \Delta L^*) \times 10 \}$

【0132】原色エナメルの作製：上記試料粉体10gとアミノアルキッド樹脂16g及びシンナー6gとを配合して3mmφガラスビーズ90gと共に140mlのガラスビンに添加し、次いで、ペイントシェーカーで45分間混合分散した後、アミノアルキッド樹脂50gを

30 追加し、更に5分間ペイントシェーカーで分散させて、原色エナメルを作製した。
【0133】展色エナメルの作製：上記原色エナメル12gとアミラックホワイト（二酸化チタン分散アミノアルキッド樹脂）40gとを配合し、ペイントシェーカーで15分間混合分散して、展色エナメルを作製した。

【0134】含水酸化鉄微粒子粉末、有機青色顔料及び緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の隠蔽力は、上記で得られた原色エナメルを用いて、JIS K 5101

8.2のクリプトメーター法に従って得られた値で示した。
【0135】含水酸化鉄微粒子粉末及び緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の耐酸性は、試料粉体10gを5%の硫酸に10分間浸漬し、次いで、試料を硫酸水溶液中から取り出して水洗した後乾燥させ、前述と同様の方法で塗膜を作製し、L*値、a*値及びb*値を測色し、下記

50 数5に従って算出した色差 ΔE^* 値によって示した。 ΔE^* 値が小さいほど、耐酸性に優れていることを示す。
【0136】含水酸化鉄微粒子粉末及び緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の耐アルカリ性は、試料粉体10gを1

（ $a^* > 0$, $b^* \leq 0$ の場合）

（ $a^* < 0$ の場合）

（ $a^* > 0$, $b^* < 0$ の場合）

%の苛性ソーダ水溶液に15分間浸漬し、次いで、試料を苛性ソーダ水溶液中から取り出して水洗した後乾燥させ、前述と同様の方法で塗膜を作製し、L*値、a*値及びb*値を測色し、下記数5に従って算出した色差 ΔE^* 値によって示した。 ΔE^* 値が小さいほど、耐アルカリ性に優れていることを示す。

【0137】

【数5】 ΔE^* 値 = $\{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$

ΔL^* 値：試料粉体の酸又はアルカリ浸漬処理前後のL*値の差

Δa^* 値：試料粉体の酸又はアルカリ浸漬処理前後のa*値の差

Δb^* 値：試料粉体の酸又はアルカリ浸漬処理前後のb*値の差

【0138】微細な緑色系顔料を用いて得られた溶剤系塗料及び水系塗料の各塗膜の色相は、後述する処法によって調製した塗料をクリアベースフィルムに150 μm （6mil）の厚みで塗布し、乾燥して塗膜を形成することによって得られた測定用塗布片を、標準白色板をバックにして、多光源分光測色計（MSC-IS-2D、スガ試験機株式会社製）Multi-spectro-colour-Meterを用いてJIS Z 8729に定めるところに従って測定した。

【0139】樹脂組成物の色相は、後述する処法によって作製した樹脂プレートを、多光源分光測色計（MSC-IS-2D、スガ試験機株式会社製）Multi-spectro-colour-Meterを用いてJIS Z 8729に定めるところに従って測定した。

【0140】塗膜の光沢度は、上記測定用塗布片を「グロスメーター UGV-5D」（スガ試験機株式会社製）を用いて入射角60°の時の光沢度で示した。光沢度が高いほど、微細な緑色系顔料を配合した塗料の分散性が優れていることを示す。

【0141】微細な緑色系顔料を用いて得られた溶剤系塗料及び水系塗料の各塗膜の透明性は、後述する処法によって調製した塗料を厚さ100 μm のクリアベースフィルムに150 μm （6mil）の厚さで塗布して得られた塗膜について、樹脂組成物の透明性は後述する組成から成る樹脂プレートについて、「自記光電分光光度計 UV-2100」（株式会社島津製作所製）を用いて測定した光透過率から、下記数6によって定義される線吸収係数で示した。線吸収係数は値が小さいほど光を透しやすく透明性が高いことを示す。

【0142】

【数6】

線吸収係数（ μm^{-1} ）= $\ln(1/t) / FT$

t: $\lambda = 900 \text{ nm}$ における光透過率 (—)

FT: 測定に用いた塗膜の厚み又は樹脂プレートの厚み (μm)

【0143】微細な緑色系顔料を用いて得られた溶剤系塗料及び水系塗料の各塗膜の耐熱性は、後述する処法によって調製した塗料を透明ガラス板 (0.8 mm (厚) \times 70 mm (幅) \times 150 mm (長さ)) に150 μm (6 mil) の厚さで塗布し、その塗布板を電気炉に入れ、電気炉の温度を種々変化させて各温度において15分間熱処理を行い、塗布板の各温度における熱処理前後での色相 (L* 値、a* 値、b* 値) を標準白色板をバックにして、多光源分光測色計 (MSC-1S-2D、スガ試験機株式会社製) Multi-spectro-colour-Meterを用いてJIS Z 8729に定めるところに従ってそれぞれ測定した。熱処理前の測色値を基準に上記数5で示される ΔE^* 値を求め、片対数グラフを用いて横軸に加熱温度を、縦軸に ΔE^* 値をプロットし、 ΔE^* 値がちょうど1.5となるときの温度を塗膜の耐熱温度とした。

【0144】樹脂組成物の耐熱性は後述する処法によって作製した樹脂プレートを5 cm角に裁断し、ホットプレスにかけ、ホットプレス温度を種々変化させて、各温度において98 MPa (1 トン/cm²) の荷重をかけながら10分間熱処理を行い、樹脂プレートにおける熱処理前後での色相 (L* 値、a* 値、b* 値) の変化をそれぞれ測定し、熱処理前の測色値を基準に上記数5で示される ΔE^* を求め、片対数グラフを用いて横軸に加熱温度を、縦軸に ΔE^* 値をプロットし、 ΔE^* 値がちょうど1.5となるときの温度を樹脂組成物の耐熱温度とした。

【0145】塗料の貯蔵安定性は、後述する処法によって調製した塗料をクリアベースフィルムに150 μm (6 mil) の厚みで塗布、乾燥して製造した塗膜のL* 値、a* 値及びb* 値と、該塗料を25℃において1週間静置して得られた塗料をクリアベースフィルムに塗布、乾燥して製造した塗膜のL* 値、a* 値及びb* 値を測定し、下記数7に従って得られた ΔE^* 値で示した。

【0146】

【数7】 ΔE^* 値 = $(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$

ΔL^* 値: 比較する塗布膜の静置前後のL* 値の差

Δa^* 値: 比較する塗布膜の静置前後のa* 値の差

Δb^* 値: 比較する塗布膜の静置前後のb* 値の差

【0147】塗膜の耐酸性は、上記耐熱性の評価と同様の方法で塗布板を作製し、光沢度を測定しておく。次に、1000 mlのビーカーに5重量%硫酸水溶液を入れ、上記塗布板を糸でつるして約120 mmの深さまで浸し、25℃で24時間静置する。

【0148】次に、塗布板を硫酸水溶液中から取り出し

て流水で静かに洗い、水を振り切った後、塗布板の中心部分の光沢度を測定する。そして硫酸水溶液への浸漬前後の光沢度変化 (ΔG 値) を測定し、これの大小で耐酸性を評価した。 ΔG 値が小さいほど、耐酸性に優れていることを示す。

【0149】塗膜の耐アルカリ性は、上記耐熱性の評価と同様の方法で塗布板を作製し、光沢度を測定しておく。次に、1000 mlのビーカーに1%苛性ソーダ水溶液を入れ、上記塗布板を糸でつるして約120 mmの深さまで浸し、25℃で24時間静置する。

【0150】次に、塗布板を苛性ソーダ水溶液中から取り出して流水で静かに洗い、水を振り切った後、塗布板の中心部分の光沢度を測定する。そして硫酸水溶液への浸漬前後の光沢度変化 (ΔG 値) を測定し、これの大小で耐アルカリ性を評価した。 ΔG 値が小さいほど、耐アルカリ性に優れていることを示す。

【0151】塗料粘度については、後述する処法によって調製した塗料の25℃における塗料粘度をE型粘度計 (コーンプレート型粘度計) EMD-R (株) 東京計器製) を用いて、ずり速度 $D = 1.92 \text{ sec}^{-1}$ における値を求めた。

【0152】微細な緑色系顔料の樹脂組成物への分散性は、後述する処法によって作製して得られた着色樹脂プレート表面における未分散の凝集粒子の個数を目視により判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良いことを示す。

【0153】

5: 未分散物認められず、

4: 1 cm² 当たり1個以上5個未満、

3: 1 cm² 当たり5個以上10個未満、

2: 1 cm² 当たり10個以上50個未満、

1: 1 cm² 当たり50個以上。

【0154】<微細な緑色系顔料の製造>ゲータイト微粒子粉末 (粒子形状: 針状、平均長軸径0.0710 μm 、平均短軸径0.0081 μm 、軸比8.8、幾何標準偏差値1.38、BET比表面積値159.8 m²/g、アルミニウムの含有量0.83重量%、L* 値51.6、a* 値31.4、b* 値61.7、h値63.0°、隠蔽力152 cm²/g、耐熱性245℃) 11.0 kgをエッジランナー「MPUV-2型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製) に投入し、メチルトリエトキシシラン (商品名: TSL8123: 東芝シリコン株式会社製) 220 gを200 mlのエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを稼働させながら上記ゲータイト微粒子粉末に添加し、392 N/cm (40 Kg/cm) の線荷重で20分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22 rpmで行った。

【0155】次に、有機青色顔料A (種類: 銅フタロシアニンブルー、粒子形状: 粒状、平均長軸径0.06 μ

m、隠蔽力 $240\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 L^* 値17.7、 a^* 値9.7、 b^* 値-23.9、 h 値 292.5°) 1100gを、エッジランナーを稼動させながら10分間かけて添加し、更に 392 N/cm (40 Kg/cm) の線荷重で20分間、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の上に有機青色顔料Aを付着させた後、乾燥機を用いて 105°C で60分間加熱処理を行い、緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末を得た。なお、このときの攪拌速度は 22 rpm で行った。

【0156】得られた微細な緑色系顔料は、平均長軸径が $0.0722\text{ }\mu\text{m}$ 、平均短軸径が $0.0082\text{ }\mu\text{m}$ 、軸比が8.8の針状粒子粉末であった。幾何標準偏差値は1.33、BET比表面積値は $153.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、 L^* 値は31.6、 a^* 値は-8.7、 b^* 値は0.3、 h 値は 178.0° 、着色力は123%、隠蔽力は $159\text{ cm}^2/\text{g}$ であり、耐薬品性のうち、耐酸性は△

微細な緑色系顔料

メラミン樹脂 (スーパーベッカミン J-820-60:

商品名: 大日本インキ化学工業株式会社製)

アルキッド樹脂 (ベッコゾール 1307-60EL:

商品名: 大日本インキ化学工業株式会社製)

キシレン

ブタノール

【0159】得られた溶剤系塗料の塗料粘度は1,676cP、塗料の貯蔵安定性は、 ΔE^* 値で0.87であった。

【0160】上記溶剤系塗料をクリアベースフィルムに $150\text{ }\mu\text{m}$ (6mil) の厚みで塗布、乾燥して得られた塗膜の光沢度は86.1%、色相は L^* 値が32.3、 a^* 値が-16.3、 b^* 値が2.0、 h 値 173.0° 、線吸収係数は $0.0184\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ であつた。

【0161】次いで、上記溶剤系塗料を透明ガラス板 (0.8 mm (厚) $\times 70\text{ mm}$ (幅) $\times 150\text{ mm}$ (長さ)) に $150\text{ }\mu\text{m}$ (6mil) の厚みで塗布して得られた塗膜の耐酸性は ΔG 値で8.2%、耐アルカリ性は ΔG 値で7.7%であった。

微細な緑色系顔料

水溶性メラミン樹脂

(商品名: S-695: 大日本インキ化学工業株式会社製)

水溶性アルキッド樹脂

(商品名: S-118: 大日本インキ化学工業株式会社製)

消泡剤

(商品名: ノプロ8034: サンノプロ株式会社製)

水

ブチルセロソルブ

【0164】得られた水系塗料の塗料粘度は2,184cP、貯蔵安定性は ΔE^* 値で0.92であった。

【0165】上記水系塗料をクリアベースフィルムに $150\text{ }\mu\text{m}$ (6mil) の厚みで塗布、乾燥して得られた

E^* 値で1.14、耐アルカリ性は ΔE^* 値で1.06であり、耐熱性は 257°C 、有機青色顔料の脱離率は7.1%であり、メチルトリエトキシシランから生成したオルガノシラン化合物の被覆量はSi換算で0.30重量%であった。

【0157】電子顕微鏡写真観察の結果、有機青色顔料Aがほとんど認められないことから、有機青色顔料Aのほぼ全量がメチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆に付着していることが認められた。

【0158】<微細な緑色系顔料を含む溶剤系塗料の製造> 250 ml のガラスビンに前記微細な緑色系顔料5gと塗料組成基材を下記割合で配合して $3\text{ mm}\phi$ ガラスビーズ160gとともにペイントシェーカーで120分間混合分散し、ミルベースを作製した。

9.9 重量部、

19.8 重量部、

39.6 重量部、

29.7 重量部、

1.0 重量部。

【0162】次に、塗膜の耐熱温度を求めるため、上記溶剤系塗料を用いて同様にして塗布板を5枚用意し、それぞれ 210°C 、 230°C 、 250°C 、 270°C 及び 290°C に加熱されたギャオープン中に入れ、15分間熱処理した後に取り出し、塗布板の色相値を測定し、熱処理前の色相値を基準として ΔE^* 値を求め、熱処理温度と ΔE^* 値との関係から ΔE^* 値が1.5となる温度を求めたところ、 269°C であった。

【0163】<微細な緑色系顔料を含む水系塗料の製造> 250 ml のガラスビンに前記微細な緑色系顔料5gと塗料組成基材を下記割合で配合して $3\text{ mm}\phi$ ガラスビーズ160gとともにペイントシェーカーで120分間混合分散し、ミルベースを作製した。

10.1 重量部、

9.3 重量部、

40.7 重量部、

0.2 重量部、

28.2 重量部、

11.5 重量部。

塗膜の光沢度は82.3%、色相は L^* 値が32.9、 a^* 値が-16.2、 b^* 値が2.1、 h 値が 172.6° 、線吸収係数は $0.0199\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ であつた。

【0166】次いで、上記水系塗料を透明ガラス板

(0.8mm(厚)×70mm(幅)×150mm(長さ))に150 μ m(6mil)の厚みで塗布して得られた塗膜の耐酸性は ΔG 値で8.7%、耐アルカリ性は ΔG 値で8.0%であった。

【0167】次に、塗膜の耐熱温度を求めるため、上記水系塗料を用いて同様にして塗布板を5枚用意し、それぞれ210℃、230℃、250℃、270℃及び290℃に加熱されたギャオープン中に入れ、15分間熱処理した後に取り出し、塗布板の色相値を測定し、熱処理前の色相値を基準として ΔE^* 値を求め、熱処理温度と ΔE^* 値との関係から ΔE^* 値が1.5となる温度を求めたところ、264℃であった。

【0168】＜樹脂組成物の製造＞上記微細な緑色系顔料0.5gとポリ塩化ビニル樹脂粉末103EP8D(日本ゼオン株式会社製)49.5gとを秤量し、これらを100mlポリビーカーに入れ、スパチュラでよく混合して混合粉末を得た。

【0169】得られた混合粉末にステアリン酸カルシウムを1.0g加えて混合し、160℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを0.2mmに設定した後、上記混合粉末を少しずつロールにて練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離して着色樹脂プレート原料として用いた。

【0170】次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで180℃に加熱したホットプレス内に入れ、98MPa(1トン/cm²)の圧力で加圧成形して厚さ1mmの着色樹脂プレートを得た。得られた着色樹脂プレートの色相はL*値が32.4、a*値が-12.6、b*値が2.4、h値が169.2°、分散状態は5、線吸収係数は0.0192 μ m⁻¹であった。

【0171】次に、樹脂組成物の耐熱温度を求めるため、着色樹脂プレートを5cm角に裁断した試験片5枚を用意し、それぞれ185℃、200℃、215℃、230℃及び245℃に加熱されたホットプレス中に入れ、98MPa(1トン/cm²)の荷重を掛けながら、10分間熱処理した後に取り出して樹脂プレートの色相値を測定し、熱処理前の色相値を基準として ΔE^* 値を求め、熱処理温度と ΔE^* 値との関係から ΔE^* 値が1.5となる温度を求めたところ、231℃であった。

【0172】

【作用】本発明において最も重要な点は、含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に、該被覆に有機青色顔料が付着している微細な緑色系顔料は、耐薬品性及び着色力に優れ、且つ、耐熱性が向上した無害な緑色系顔料であるという事実である。

【0173】本発明において緑色を呈する顔料が得られ

る理由としては、黄色のフィルムに青い透明フィルムを重ねると緑色を呈するのと同じ原理で、隠蔽力が弱い有機青色顔料によって黄色を呈する含水酸化鉄微粒子粉末を被覆することによって、緑色に見えるものと考えている。

【0174】本発明に係る微細な緑色系顔料が耐薬品性に優れている理由としては、芯粒子粉末である含水酸化鉄微粒子粉末が耐薬品性に優れていると共に、粒子粉末に付着させた有機青色顔料もまた耐薬品性に優れたものを選ぶことによって、粒子全体の耐薬品性がより向上したものと考えている。

【0175】本発明に係る微細な緑色系顔料が着色力に優れている理由としては、無機顔料の中では着色力に優れる含水酸化鉄微粒子粉末の粒子表面にオルガノシラン化合物又はポリシロキサン被覆を介して有機青色顔料を強固に固定化して複合化できたことによって、着色力に優れた顔料とすることができたものと考えている。

【0176】本発明に係る微細な緑色系顔料の耐熱性が優れている理由としては、本来耐熱性に劣る含水酸化鉄微粒子粉末を耐熱性に優れたオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆し、更に、該被覆上に耐熱性に優れている有機青色顔料を固定化することによって、微細な緑色系顔料の耐熱性が向上したものと考えている。

【0177】また、本発明に係る微細な緑色系顔料は、有害な元素及び化合物を含有していないので、衛生面や安全性に優れ、また、環境汚染防止に配慮した顔料である。

【0178】

【実施例】次に、実施例及び比較例を示す。

【0179】芯粒子1～4：芯粒子粉末として表1に示す特性を有する含水酸化鉄微粒子粉末を用意した。

【0180】

【表1】

含水酸化鉄微粒子粉末の特性																			
芯粒子 の種類	含水酸化鉄粒子の種類	形状	平均 長軸径 (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標準 偏差値	BET比 表面積 値 (m^2/g)	内部含 有Al量 (Al換算) (重量%)	複合含水酸化物			色相				隠蔽力 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{g}$)	耐薬品性		耐熱性
									Al被覆 量 (Al換算) (重量%)	Fe被覆 量 (Fe換算) (重量%)	L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	h値 ($^{\circ}$)	耐酸性 (-)		耐アルカリ 性 (-)		
芯粒子1	ゲータイト	針状	0.0813	0.0095	8.6	1.41	148.9	---	---	---	50.1	29.4	54.2	61.5	171	2.05	1.83	192	
# 2	ゲータイト	紡錘状	0.0571	0.0093	6.1	1.35	192.1	2.56	---	---	52.6	29.6	57.0	62.6	144	1.96	1.72	246	
# 3	ゲータイト	針状	0.0763	0.0118	6.5	1.36	149.2	1.87	1.31	11.00	54.3	27.3	58.9	65.1	158	1.77	1.67	270	
# 4	レドックス 付	直方体 状	0.0900	0.0179	5.0	1.40	100.4	---	---	---	48.4	33.6	59.4	60.5	209	2.24	2.11	189	

【0181】芯粒子5：芯粒子1の針状ゲータイト微粒子粉末20kgと水150lを用いて、針状ゲータイト微粒子粉末を含むスラリーを得た。得られた針状ゲータイト微粒子粉末を含む再分散スラリーのpH値を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて10.5に調整した後、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に5.0mol/lのアルミン酸ナトリウム溶液5444ml（針状ゲータイト微粒子粉末に対してAl換算で5重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている針状ゲータイト微粒子粉末を得た。

【0182】このときの製造条件を表2に、得られた表面処理済み針状ゲータイト微粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0183】芯粒子6～8：芯粒子2～4の各含水酸化鉄微粒子粉末を用い、表面被覆物の種類及び量を種々変化させた以外は、前記芯粒子5と同様にして粒子表面が被覆物で被覆されている含水酸化鉄微粒子粉末を得た。

【0184】このときの製造条件を表2に、得られた表面処理済み含水酸化鉄微粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0185】

【表2】

芯粒子	芯粒子 の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子5	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	5.0	A	Al	4.75
＃ 6	＃ 2	3号水ガラス	SiO ₂	2.0	S	SiO ₂	1.96
＃ 7	＃ 3	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.98
		3号水ガラス	SiO ₂	0.5	S	SiO ₂	0.49
＃ 8	＃ 4	硫酸アルミニウム	Al	2.0	A	Al	1.96

【0186】

【表3】

表面処理済含水酸化鉄微粒子粉末の特性																		
芯粒子 の種類	平均 長軸径 (μ m)	平均 短軸径 (μ m)	軸比	幾何標準 偏差 値	BET比 表面積 値	内部含 有Al量 ^{*1} (Al換算) (重量%)	複合含水酸化物		色相				隠蔽力		耐薬品性		耐熱性	
							Al 被覆量 ^{*1} (Al換算) (重量%)	Fe 被覆量 ^{*1} (Fe換算) (重量%)	L*値	a*値	b*値	h値	耐酸性	耐アルカリ 性				
芯粒子5	0.0816	0.0098	8.3	1.42	154.2	---	---	---	---	51.1	29.1	54.3	61.8	166	1.98	(-)	(-)	222
” 6	0.0572	0.0094	6.1	1.35	186.6	2.56	---	---	---	53.8	29.3	57.6	63.0	140	1.92	1.71	1.71	253
” 7	0.0765	0.0120	6.4	1.37	152.9	1.87	1.13	0.64	---	55.2	26.1	58.1	65.8	152	1.73	1.65	1.65	274
” 8	0.0901	0.0180	5.0	1.41	109.1	---	---	---	---	49.3	34.0	60.2	60.5	207	2.18	2.05	2.05	208

*1 芯粒子粉末における含有量

【0187】尚、表面処理工程における被覆物の種類のAはアルミニウムの水酸化物であり、Sはケイ素の酸化物を表わす。

【0188】有機青色顔料A～C：有機青色顔料として表4に示す諸特性を有する銅フタロシアニンを用意した。

【0189】

【表4】

有機青色顔料の特性									
有機青色顔料	種類	粒子 形状	平均 粒径 (μ m)	隠蔽力 (cm^2/g)	色相				耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)
					L* 値 (-)	a* 値 (-)	b* 値 (-)	h 値 ($^{\circ}$)	
有機青色顔料A	銅フタロシアニンブルー (C.I.Pigment Blue 15:1)	粒状	0.06	240	17.7	9.7	-23.4	292.5	256
〃 B	銅フタロシアニンブルー (C.I.Pigment Blue 15:4)	粒状	0.08	272	17.3	11.6	-26.5	293.6	273
〃 C	銅フタロシアニンブルー (C.I.Pigment Blue 15:2)	粒状	0.10	301	16.9	12.1	-28.8	292.8	266

【0190】実施例1～8、比較例1～5：芯粒子の種類、アルコキシシラン、ポリシロキサン、シリコン化合物による被覆工程における添加物の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機青色顔料の付着工程における有機青色顔料の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末を得た。

【0191】このときの製造条件を表5に、得られた緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の諸特性を表6に示す。

【0192】

【表5】

緑色複合含水酸化鉄微粒子粉末の製造													
実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	アルコキシシラン、ポリシロキサンによる被覆工程						有機青色顔料の付着工程					
		添加物		エッジランナー処理				被覆量 (S換算) (重量%)	有機青色顔料		エッジランナー処理		付着量 (C換算) (重量%)
				種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	線荷重 (Kg/cm)				時間 (min)		
実施例1	芯粒子1	メチルトリエトキシシラン	1.0	392	40	30	0.15	A	10.0	588	60	20	6.04
＃2	＃2	メチルトリエトキシシラン	0.5	588	60	20	0.10	B	7.5	441	45	30	4.60
＃3	＃3	フェニルトリエトキシシラン	2.0	490	50	20	0.26	C	15.0	735	75	20	8.62
＃4	＃4	メチルヘトリエトキシシラン	1.0	294	30	30	0.42	A	20.0	588	60	20	11.09
＃5	＃5	メチルトリエトキシシラン	2.0	588	60	20	0.30	A	15.0	294	30	30	8.61
＃6	＃6	メチルトリエトキシシラン	1.0	441	45	20	0.15	A	12.0	441	45	20	7.09
＃7	＃7	メチルトリエトキシシラン	1.5	735	75	20	0.23	A	7.5	490	50	20	4.61
＃8	＃8	メチルトリエトキシシラン	3.0	441	45	30	0.45	A	10.0	588	60	20	6.05
比較例1	＃1	---	---	---	---	---	---	A	10.0	588	60	20	6.05
＃2	＃1	メチルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	0.15	---	---	---	---	---	---
＃3	＃1	メチルトリエトキシシラン	0.005	588	60	20	6×10^{-4}	A	10.0	588	60	20	6.03
＃4	＃1	メチルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	0.15	A	1.0	588	60	20	0.60
＃5	＃1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	0.12	A	10.0	588	60	20	6.03

【0193】

【表6】

実施例 及び 比較例	複合含水酸化鉄微粒子粉末の特性													
	平均 長軸径 (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標準 偏差 値	BET比 表面積 値 (m^2/g)	内部含 有Al量 ^{*1} (Al換算) (重量%)	複合含水酸化物				色相			
							Al 被覆量 ^{*1} (Al換算) (重量%)	Fe 被覆量 ^{*1} (Fe換算) (重量%)	L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	h値 (°)	着色力 (%)	隠蔽力 (cm^2/g)
耐薬品性	耐酸性	耐アルカリ性	耐熱性	有機着 色顔料 脱離率 (%)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
実施例1	0.0825	0.0100	8.3	1.41	142.2	---	---	---	31.9	-14.2	3.8	165.0	133	177
" 2	0.0580	0.0097	6.0	1.36	189.6	2.56	---	---	33.2	-11.2	5.2	155.1	126	152
" 3	0.0777	0.0125	6.2	1.37	143.8	1.87	1.13	0.64	28.6	-16.8	0.6	178.0	142	176
" 4	0.0918	0.0188	4.9	1.41	96.0	---	---	---	26.5	-16.9	-1.1	183.7	148	215
" 5	0.0831	0.0102	8.1	1.42	148.1	---	---	---	30.1	-14.2	-1.9	187.6	146	175
" 6	0.0585	0.0101	5.8	1.36	180.5	2.56	---	---	31.2	-18.2	0.4	178.7	140	150
" 7	0.0777	0.0125	6.2	1.37	149.6	1.87	1.13	0.64	35.3	-10.8	6.6	148.6	131	158
" 8	0.0910	0.0185	4.9	1.41	106.2	---	---	---	27.4	-12.0	9.1	142.8	134	211
比較例1	0.0814	0.0096	8.5	---	164.7	---	---	---	30.9	-9.3	4.6	153.7	110	208
" 2	0.0813	0.0096	8.5	1.41	149.2	---	---	---	50.2	29.8	54.0	61.1	104	172
" 3	0.0815	0.0097	8.4	---	160.1	---	---	---	31.2	-8.3	4.1	153.7	112	203
" 4	0.0816	0.0097	8.4	1.41	147.6	---	---	---	31.4	10.5	30.4	70.9	108	172
" 5	0.0815	0.0097	8.4	---	161.3	---	---	---	30.3	-8.0	4.4	151.2	111	202

*1 芯粒子粉末における含有量

【0194】実施例9～16、比較例6～10：微細な緑色系顔料の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして溶剤系塗料を得た。

【0195】得られた溶剤系塗料の諸特性及び塗膜の諸

特性を表7に示す。

【0196】

【表7】

実施例 及び 比較例	塗料の製造 微細な緑色 系顔料 の種類	塗料特性		塗膜の特性								
		粘度 (cP)	貯蔵 安定性 (－)	60° 光沢度 (%)	色相				耐薬品性		耐熱性 (°C)	透明性 (線吸収係数) (μm ⁻¹)
					L* 値 (－)	a* 値 (－)	b* 値 (－)	h 値 (°)	耐酸性 (－)	耐アルカリ性 (－)		
実施例9	実施例1	1,690	0.93	81.6	33.3	-20.2	4.8	166.6	8.4	7.6	241	0.0296
＃10	＃2	1,741	0.88	85.3	35.4	-17.6	6.0	161.2	8.0	7.1	265	0.0182
＃11	＃3	1,997	0.77	88.2	30.1	-22.4	1.6	175.9	7.6	6.8	285	0.0262
＃12	＃4	1,796	0.93	81.3	27.5	-22.9	-0.8	182.0	9.1	8.7	247	0.0360
＃13	＃5	2,124	0.61	86.7	32.2	-21.5	-1.1	182.9	6.7	5.5	258	0.0251
＃14	＃6	1,920	0.52	88.1	33.8	-24.1	1.3	176.9	6.4	5.2	274	0.0177
＃15	＃7	2,560	0.47	91.6	36.4	-16.9	2.5	171.6	4.3	3.9	286	0.0194
＃16	＃8	2,051	0.64	85.4	29.6	-20.1	10.1	153.3	6.0	5.6	252	0.0312
比較例6	比較例1	10,240	2.24	65.2	32.8	-10.1	6.6	146.8	14.9	13.2	213	0.0892
＃7	＃2	2,560	1.58	79.8	54.3	28.6	62.3	65.3	13.1	12.6	215	0.0532
＃8	＃3	8,960	2.03	68.9	33.9	-11.6	5.9	153.0	14.4	12.4	214	0.0823
＃9	＃4	2,816	1.52	80.4	40.3	28.4	40.1	54.7	12.8	12.1	219	0.0666
＃10	＃5	6,656	2.00	68.5	31.1	-12.4	6.1	153.8	14.5	12.4	215	0.0834

【0197】実施例17～24、比較例11～15：微細な緑色系顔料の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして水系塗料を得た。

【0198】得られた水系塗料の諸特性及び塗膜の諸特

性を表8に示す。

【0199】

【表8】

実施例 及び 比較例	水系塗料の製造 微細な緑色系 顔料の種類	塗料特性		塗膜の特性								
		粘度 (cP)	貯蔵 安定性 (-)	60° 光沢度 (%)	色相				耐薬品性		耐熱性 (°C)	透明性 (線吸収係数) (μm ⁻¹)
					L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	h値 (°)	耐酸性 (-)	耐アルカリ性 (-)		
実施例17	実施例1	2,867	1.00	77.8	33.5	-20.0	4.2	168.1	8.6	8.1	240	0.0314
＃18	＃2	3,482	0.96	80.6	35.7	-17.5	5.6	162.3	8.9	7.4	262	0.0201
＃19	＃3	3,200	0.87	83.2	30.6	-22.2	1.0	177.4	8.0	7.2	284	0.0285
＃20	＃4	3,294	1.04	76.5	27.9	-22.7	-0.9	182.3	9.4	9.0	245	0.0380
＃21	＃5	3,123	0.71	82.9	33.2	-21.4	-1.2	183.2	7.1	5.9	253	0.0262
＃22	＃6	2,944	0.61	84.0	34.2	-24.0	1.4	176.7	6.9	5.7	271	0.0189
＃23	＃7	2,816	0.55	87.4	36.9	-16.7	2.6	171.2	5.0	4.3	285	0.0211
＃24	＃8	2,731	0.72	81.1	29.7	-20.4	10.0	153.9	6.7	6.1	251	0.0331
比較例11	比較例1	11,385	2.38	60.1	33.1	-10.0	6.5	147.0	15.7	14.1	207	0.0951
＃12	＃2	3,482	1.69	73.2	55.3	28.3	62.9	65.8	14.0	13.5	210	0.0560
＃13	＃3	12,800	2.26	63.6	34.4	-11.5	6.1	152.1	15.5	13.4	208	0.0853
＃14	＃4	3,123	1.65	74.2	40.8	27.9	41.4	56.0	13.9	13.0	214	0.0696
＃15	＃5	6,400	2.21	62.3	31.7	-12.1	6.3	152.5	15.2	13.3	210	0.0854

【0200】実施例25～32、比較例16～20：微細な緑色系顔料の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして樹脂組成物を得た。

【0201】このときの製造条件及び得られた樹脂組成

物の諸特性を表9に示す。

【0202】

【表9】

実施例 及び 比較例	樹脂組成物の製造 微細な緑色系 顔料の種類	分散 状態 (--)	樹脂組成物の特性					
			L*値 (-)	a*値 (-)	色相		耐熱性 (°C)	透明性 (線吸収係数) (μm ⁻¹)
					b*値 (-)	h値 (°)		
実施例25	実施例1	4	33.2	-17.2	6.6	159.0	225	0.0312
＃26	＃2	5	34.1	-15.6	7.1	155.5	234	0.0199
＃27	＃3	5	29.8	-18.6	3.2	170.2	238	0.0274
＃28	＃4	4	27.9	-19.5	0.7	177.9	227	0.0368
＃29	＃5	5	32.0	-19.8	-1.4	184.0	231	0.0261
＃30	＃6	5	32.3	-21.6	2.6	173.1	235	0.0183
＃31	＃7	5	36.3	-14.2	8.9	147.9	240	0.0200
＃32	＃8	5	29.7	-15.1	10.8	144.4	231	0.0320
比較例16	比較例1	2	32.8	-13.6	6.6	154.1	195	0.0919
＃17	＃2	3	52.3	27.0	57.3	64.8	200	0.0550
＃18	＃3	2	33.2	-12.2	6.3	152.7	197	0.0851
＃19	＃4	2	34.3	6.6	34.2	79.1	202	0.0688
＃20	＃5	2	32.1	-12.8	6.6	152.7	198	0.0857

【0203】

【発明の効果】本発明に係る微細な緑色系顔料は、無害であって、耐薬品性及び耐熱性が向上し、しかも、該微細な緑色系顔料を用いることによって、優れた透明性を有する塗料及び樹脂組成物を得ることができるので、樹脂、塗料及び印刷インキ等の着色顔料として好適であ

る。

【0204】本発明に係る塗料及び樹脂組成物は、耐熱性及び耐薬品性に優れ、且つ、無害である微細な緑色系顔料を用いることから、環境汚染を配慮し、且つ、透明性に優れた緑色系塗料及び樹脂組成物として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 201/00

識別記号

F I

C 0 9 D 201/00

テマコート* (参考)

Fターム(参考) 4J002 AA011 AA021 AC001 AC011
BB021 BB111 BB171 BC021
BD031 CLO01 DE116 FB096
FD096
4J037 AA15 CA08 CA12 CA23 CA24
CB23 CB28 CC28 DD01 DD10
EE02 EE03 EE04 FF02 FF07
FF13 FF25
4J038 DL032 EA011 HA216 HA436
HA446 JC32 JC38 KA06
KA08 KA14 KA15 KA20 NAO1
NA04 NA14

THIS PAGE BLANK (USPTO)